## ⑩日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

#### 平2-228372 @ 公 開 特 許 公 報(A)

®Int. Cl. 5

證別記号 广内整理番号

❸公開 平成2年(1990)9月11日

C 09 D 5/03

PNS

7038 - 4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

粉体塗料用樹脂組成物 60発明の名称

②特 顧 平1-46660

22出 願 平1(1989)3月1日

⑫発 明 者

菊 田

佳 男

神奈川県横浜市栄区飯島町2882番地

関戸 @発 明 者

髙 良

久 幸

神奈川県平塚市見附町21-20

佐佐木 @発 明 者

愛知県岡崎市材木町1-3-1 新 吾

内 藤 個発 明 者

愛知県岡崎市日名北町4-1

三井東圧化学株式会社 の出願 人

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

ユニチカ株式会社 ⑪出 願 人

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

個代 理 人 弁理士 若 林

1.発明の名称

粉体塗料用樹脂組成物

## 2.特許請求の範囲

1. A. 不飽和カルボン酸およびまたは分子内に エーテル結合を打するアルコールをそれぞれカル ポン般およびまたはアルコールに対して 0.5~20 モル%の範囲で共重合してなるポリエステル順合 体の存在下に、アクリル単量体をラジカル低合し て得られるポリエステル重合体、アクリル重合体 およびポリエステルアクリルブロック共順合体よ りなり、水酸基価10~100KOHmg/g、軟化点50~ 150 ℃を打し、ポリエステル成分とアクリル成 分との重量比が10~90:90~10の範囲である。 ポリエステルアクリルブロック共脈合体組成物 (A-1) ,

水酸基価10~100KOllmg/g、 秋化点50~ 150℃の ポリエステル樹脂(A-2) および

水酸基価30~150KOllmg/g、軟化点50~ 150℃の アクリル樹脂(A-3) とからなり、

かつ、 $A-1:A-2:A-3=1\sim100:0\sim90:$ 0~90重量%である樹脂組成物の 100重量部

B. ブロックポリイソシアネート化合物 5~50 重量部

からなる粉体塗料用樹脂組成物。

3.発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、平滑で光沢があり、しかも強度が優 れるというポリエステル樹脂塗膜の特長と、硬 度、耐汚染性、耐候性のいずれにも優れるという アクリル樹脂橡膜の特長とを凍ね備えた、理想的 な態膜を提供し得る、粉体塗料用樹脂組成物に関

(従来の技術)

金属表面を被膜して、密装本来の理念である保 進と英観を長期間にわたって保つためには、通常 二層以上の途膜を必要とする場合が多い。

そのような観点から、従来から接着性、防食性 の優れた樹脂がブライマーに、耐候性、耐汚染 性、硬度の優れた樹脂がトップコートに用いられ てきた。

地装方法としては、2コート2ベーク、さらに 2コート1ベークへの移行が進んでおり、省エネルギーを考えると、完極的には1コート1ベーク が理想的な方法となる。

一方、粉体独料は、その性能と軽消性の観点から、着実に需要が伸びてきているが、その単層性、すなわち単機能性のために、それぞれの性能に見合った用途へは伸びているものの、その需要に自ら限界がある。

このような観点から、ポリエステル樹脂からなる粉体複料用樹脂組成物の特段と、アクリル樹脂からなる粉体複料用樹脂組成物の特段を、併せ持つポリエステル・アクリル・ハイブリット 慰粉体塗料用樹脂組成物の研究が盛んに行われている(特公昭 55-1945号)。

#### (発明が解決しようとする課題)

しかしながら、従来のポリエステル・アクリル ・ハイブリット型粉体塗料用樹脂組成物は、ポリ

した。

すなわち本発明は、

A.不飽和カルボン酸およびまたは分子内にエーテル結合を有するアルコールをそれぞれカルボン酸およびまたはアルコールに対して 0.5~20モル%の範囲で共重合してなるポリエステル重合して得られるポリエステル重合体、アクリル重合体およびポリエステルアクリルブロック共重合体とのでない、水酸基価10~100K0Hmg/g、軟化点50~150 でを打し、ポリエステル成分とアクリル成分との重量比が10~90:90~10の範囲である、ポリエステルアクリルブロック共乗合体組成物(A-1)、

水酸装価 10~100K0Hmg/g、軟化点50~ 150℃の ポリエステル樹脂(A-2) および

水酸基価30~150KOHmg/g、軟化点50~ 150℃の アクリル樹脂(A-3) とからなり、

かつ、A-1 : A-2 : A-3 = 1 ~ 100 : 0 ~ 90 : 0 ~ 90 : 0 ~ 90 重 報 % である 樹脂組成物の 100 重 報 部 と.

エステル樹脂とアクリル樹脂を、単にブレンドしたものが主流であるが、相称性の思い両樹脂をブレンドした場合は、平滑な塗面が得られないし、他方、ブレンドで簡単に相格するような両樹脂の中間的場合は、 ぬも好ましい場合でも、 両樹脂の中間的な性能を示す塗膜を提供し得るにすぎない。

本発明は、一度の塗装で、平荷で光沢があり、 しかも強度が優れるというポリエステル樹脂塗膜 の特長と、硬度、耐汚染性、耐候性のいずれにも 優れるというアクリル樹脂塗膜の特長とを兼ね備 えた、理想的な塗膜を提供し得る粉体塗料用樹脂 組成物を提供することを目的とするものである。

#### (課別を解決するための手段)

本発明者らは、かかる現況に鑑み、上記のごとき問題のない、ポリエステル・アクリル・ハイブリット型粉体塗料用樹脂組成物を提供すべく、鋭意研究を重ねた結果、特定のポリエステル樹脂の存在下に、アクリル樹脂を重合反応させて得られる、ブロック共重合体を含む樹脂組成物が、上記の目的を達成し得ることを見出し、本発明に到達

からなる粉体塗料用樹脂組成物である。

本発明におけるポリエステルアクリルブロック 共重合体組成物 (A-1) は、高いラジカル反応性を 有するカルボン酸およびまたはアルコール成分を 含むポリエステル低合体の存在下に、アクリル単 量体をラジカル低合せしめることで得られる。

すなわち、ラジカル開始剤を用いて、アクリル 単趾体を低合する際に、ポリエステル瓜合体中の 高いラジカル反応性を有する成分が反応し、グラ フト型のブロック共瓜合体を形成すると考えられる。

ポリエステル瓜合体とアクリル瓜合体は、相容性が劣り、プレンドして使用した場合、途限の平 が性および物性が低下するが、プロック共瓜合体 を形成することで相容性が改善され、微細な相分 雌を示した逸阪構造をとりうる為に、優れた逸陵 性能を発現すると考えられる。

本発明のポリエステル頂合体に共頂合される、

高いラジカル反応性を有する不飽和カルボン酸成分としては、不飽和基を有するマレイン酸、イタコン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸およびそれらの酸無水物等、エーテル結合を有するアルコール成分としてはジエチレングリコール、ドリズロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、水添ピスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等が例示できる。

これらの成分は1種または2種以上を、ポリエステル重合体の共重合成分として、カルボン酸成分およびまたはアルコール成分の 0.5~20モル%、好ましくは2~10モル%の範囲で使用できる。この場合において 0.5モル%以下ではポリエステル低合体とアクリル重合体のグラフト化が大力で相溶性が劣り、速腹の平滑性および物性が劣る。また20モル%以上ではポリエステル低合体の共存下にアクリル単量体を重合する際にゲル化し、適当でない。

ル、 1.6- ヘキサンジオール、 1.8- ノナンジオール、1.10- デカンジオール、ネオペンチルグリコール、スピログリコール、 1.4- シクロヘキサンジメタノール、 2.2.4-トリメチルペンタン- 1.3- ジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールブロバン、グリセリン、ペンタエリスリトール、水添ピスフェノールAを用いることができる。

ポリエステル値合体は、高いラジカル反応性をもつカルボン酸およびまたはアルコール成分と、その他のカルボン酸成分とアルコール成分との通常の低縮合反応により得られる。

アクリル低合体を構成する単位体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロビルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブ

また、アルコール成分としては、例えばエチレングリコール、 1.2-プロバンジオール、 1.3-プタンジオール、 1.4-プタンジオール、 1.5-ペンタンジオー

チルメタクリレート、tcrt-ブチルメタクリレー ト、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチ ルヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレー ト、オクチルメタクリレート、ドデシルアクリ レート、ドデシルメタクリレート、ベンジルアク リレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルア ミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチル メタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリ レート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、 グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリ レート、α-メチルグリシジルアクリレート、 α-メチルグリシジルメタクリレート、β-メチ ルグリシジルアクリレート、β-メチルグリシジ ルメタクリレートなどのアクリル酸エステル類、 あるいはメタクリル酸エステルを用いることがで 23.

水酸基合有単位体としては、例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチロキシブロピルメタクリレート、ヒドロキシブチ

ルアクリレート、 ロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-2-フェニルエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-2-フェニルエチルメタクリレート、アリルアルコールなどを用いることができる。

また、その他の爪鼠体としては、例えばフマル 酸ジアルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエ ステル、スチレン、ビニルトルエン、αーメチル スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリ ル、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチ ロールアクリルアミド、メチロールメタクリルア ミド、ビニルオキサゾリン、酢酸ビニル、プロビ オン基ビニル、ラウリルビニルエーテル、ハロゲ ン含有ビニル爪鼠体、ケイ素含有ビニル単位体な どを用いることができる。

本発明のプロック共瓜合体を含む、共瓜合体組成物 (A-1) は、前記したポリエステル樹脂の存在下に、前記したアクリル成分を構成する単量体の1種以上の混合物を、ラジカル開始剤によりラジカル瓜合せしめることで得られる。

る.

水酸基価が 10KOllmg/8未満では、塗装、焼付後十分な架橋効果が得られず、得られる塗服の強度が劣り、100KOllmg/8を越えると硬化反応が進みすぎ、平滑で光沢のある塗膜が得られないばかりか、得られる塗膜の可挽性も損なわれる。

軟化点が50℃未満では、貯蔵安定性の良い粉体 塗料が得られず、 150℃を越えると塗料の流動性 が低下し、平滑な釜膜が得られない。

また、ブロック共瓜合体を含む共瓜合体組成物 (A-1) は、 数くべきことに、 本来非相俗であるポリエステル瓜合体と、 アクリル瓜合体の相俗化剂としての効果があり、 共瓜合体組成物 (A-1) とポリエステル樹脂 (A-2) およびまたはアクリル樹脂 (A-3) との併用も可能である。 特に共瓜合体組成物 (A-1) とポリエステル樹脂 (A-2) とアクリル樹脂 (A-3) の、 3 種を複合した場合は、 共瓜合体組成物 (A-1) の相容化剤としての効果により、 共瓜合体組成物 (A-1) が無い場合と比較して相分離した樹脂相のドメインサイズが小さくなり、 平梢

瓜合方法は、ポリエステル瓜合体をアクリル単 低体に溶解し、整濁低合あるいは塊状低合する か、ポリエステル樹脂を適当な溶剤に溶解、分散 した中で、アクリル単位体を溶液低合する等の方 法が例示できる。

ラジカル開始剤は、アゾビスイソブチロニトリル、1.1 - アゾビス(4 - シアノベンタ酸)、ベンゾイルパーオキサイド、 t - ブチルパーオキシー 2 - エチルヘキサノエート、クメンハイドロパーオキサイド、カリウムパーサルフェート、追酸化水素等を用いることができる。

また、低合反応において、必要に応じて連鎖移動削として、ドデシルメルカブタン、メルカブトエタノール等を用いることもできる。

本発明のポリエステルアクリルブロック共瓜合体は、その製造法によっては脱溶剤、乾燥等の工程を経て実質的に固形樹脂として実用に供する。

本発明の樹脂組成物 (A-1) は、水酸基価10~100KOHmg/g、好ましくは20~80KOHmg/g、 飲化点50~ 150℃、好ましくは90~ 140℃のものであ

性、物性に低れた塗膜が得られる。

アクリル樹脂 (A-3) を90重量%以上併用した場合は、強度が不足し、ポリエステル樹脂 (A-2) を90重量%以上併用した場合は、強度、耐汚染性、耐候性が不足する。

また、ブロック共瓜合体を含む共瓜合体組成物 (A-1) が 1 瓜位 %以下では、ポリエステル 的脂 (A-2) とアクリル 的脂 (A-3) と併用の場合、相称 化剤としての効果が小さく、平滑性、物性に劣る 塗膜となる。

併用使用できるポリエステル樹脂 (A-2) は、ブロック共乗合体のポリエステル重合体セグメントの調整の際に記載した、カルボン酸成分とアルコール成分の全てを使用し、通常の重縮合反応により得られる。

またアクリル樹脂(A-3) は、ブロック共瓜合体のアクリル樹脂セグメントを構成する単位体として、前記した全ての単量体を用いて通常の溶液重合、懸濁重合、塊状重合法により得られる。

ポリエステル樹脂 (A-2) は、水酸基価 10~

100KOllag/8、好ましくは20~50KOllag/8、軟化点50~ 150℃、好ましくは90~ 140℃でのものである。水酸基価が10未満では塗装、焼付後十分な架橋効果が得られず、得られる塗膜の強度が劣り、100 を越えると硬化反応が進みすぎ、平滑で光沢のある塗膜が得られないばかりか、得られる塗膜の可視性も損なわれる。軟化点が50℃未満では、貯蔵安定性の良い粉体塗料が得られず、 150℃を越えると、塗料の流動性が低下し、平滑な塗膜が得られない。

アクリル樹脂(A-3) は、水酸基価30~150KOHmg/g、好ましくは50~120KOHmg/g、軟化点50~150 ℃、好ましくは90~140℃のものである。水酸基価が30KOHmg/g未満では、十分な架板効果が得られず、塗膜強度に劣り、150KOHmg/gを超えると、硬化反応が進みすぎ、平滑で光沢のある塗膜が得られない。また軟化点が50℃未満では、貯蔵安定性の良い粉体塗料が得られず、150℃を超えると塗料の流動性が低下し、平滑な塗膜が得られない。

また、ブロック剤としては、例えばラクタム類、フェノール類、アルコール類、オキシム類、マロン酸エステル類、アセチルアセトンなどをあげることができる。

ブロックポリイソシアネート化合物(B) の使用 位は、共低合体組成物(含まれる A-1~A-3 の全 組成)100 低電部に対して5~50低低部、好まし くは10~30低位部である。ブロックポリイソシア ネートの使用位が5低位部未満であると十分硬化 せず、得られる塗膜の強度が劣り、50面低部を越 えると、得られる塗料の耐ブロッキング性が悪く なり好ましくない。

本発明の粉体塗料用樹脂組成物には、塗料化に際し、必要に応じて、例えば、耐食性を改良するためのエポキシ樹脂、塗膜のワキを抑えるためのベンゾイン、さらに、硬化反応を促進するための硬化触媒、飼料、レベリング剤、帯電防止剤などの添加剤を配合することができる。

本発明の粉体塗料用樹脂組成物には、例えば、 上記各配合成分を、ヘンシェル・ミキサーでドラ 本発明においては、硬化剤としてブロックポリ イソシアネート化合物(B) を使用する。

ブロックポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート化合物やイソシアネート基を有するプレポリマーをブロック 利でマスク したもので、前記組成物 (A) が有する水酸 基と反応して架橋硬化にあずかり得るようなものであれば使用可能である。

イブレンドした後、エクストルーダーにより存融 ブレンドし、ついで冷却、初砕、分級するなど常 法に従い製造することができる。

### (実施例)

以下、本発明を、更に具体的に説明するため、 実施例及び比較例をあげて説明するが、本発明は これらの実施例に限定されるものではない。

なお、特にことわりのない場合例中の「邸」は 「爪盤部」を意味する。

#### 参考例1

### ポリエステル低合体の製造例

第1表に示すカルボン酸、アルコール、高いラジカル反応性を有する成分からなる原料を、反応器に仕込み、 250℃でエステル化反応を行い、理論量の水を系外に除去した後、三酸化アンチモン 0.5 部を加え、 270℃で減圧度を20mmlgにコントロールして5時間反応を行い、ポリエステル低合体 P-1~P-5 を得た。

物性値も併せて第1表に示す。

#### 谷将例2



### アクリル樹脂 (A-3) の製造例

根拌機及び遠流冷却器を備えた反応器中に、キシレン1500部を加え、加熱透流しながら、以下の単量体、重合開始削及び連鎖移動調整削からなる混合物を、4時間にわたって滴下し、さらに違流下で、1時間保持した後冷却し、アゾイソブチロニトリル5部を加え、80~ 100℃で残存する単量体を重合完結させ、さらに残圧下で溶剤を除去して、水酸基価60、軟化点 105℃のアクリル重合体を得た。

メチルメタクリレート	400部
n - ブチルメタクリレート	250部
ヒドロキシエチルメタクリレート	150部
スチレン	200部
アゾビスイソブチロニトリル	50部
n - ドデシルメルカプタン .	2 AB

### 第 1 发

制以政务等性	P - 1	P - 2	P - 3	P - 4	P - 5
カルボン酸成分 (モル)					<del></del>
テレフタル位	72	98	70	74.6	65
イソフタル位	15		30	20	10
アジピン酸	5			5	
マレイン酸	8	2		0.4	25
アルコールを分 (モル)			,		
エチレングリコール	30	60	30	30	30
ネオペンチルグリコール	100	50	100	100	100
トリメチロールプロバン	5	8.5	5	5	5
ジエチレングリコール		20			
高ラジカル反応性の	8*1)	2*1)		0.4***	25*11
成分合有位 (モル%)	ı	4.7*2)			
秋化点 (℃)	108	100	115	105	95
水烷基值 (KOIles/g)	40	25	36	41	38

第1次の組成においてはマレイン酸及びジエチレングリコールが高いラジカル 反応性を有する成分となる。

成分含有量は\*\*\* カルボン酸成分中のモル%、\*21 アルコール成分中のモル%を示した。

# 参考例3

ブロック共派合体組成物 (A-1) の製造例

授拌機及び退流冷却器を備えた反応器中に、第 2表に示すポリエステル瓜合体と溶剤を加え、加 熱違流しながら単量体、重合開始剤、連鎖移動剤 からなる混合物を4時間にわたって摘下し、さら に違流下で、1時間保持した後冷却し、アゾイソ ブチロニトリル1部を加え、80~ 100℃で残存す る単微体を乗合完結させ、さらに減圧下で溶剤を 除去して、ブロック共取合体組成物(A-1) の試料 No.1~5を初た。ただし、試料 No.5 は製造時 にゲル化した。

### 实施例1~5、比较例1~5

第3表に示すブロック共重合体組成物 (A-1)、ポリエステル樹脂 (A-2)、アクリル樹脂 (A-3) およびブロックポリイソシアネート (B) (アダクトB-1065 (ヒュルス社製))を、第3表に示す割合で採り、混合して樹脂和成物を得た。

邓. 2 表

		A -	1 (2	M No.)	
	1	2	3	4	5
ポリエステル収合体					
P - 1	700	300			
P - 2			800		
P-4	Ì			500	
P – 5					500
裕削		<u>' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' </u>		***	
キシレン	500	•	1000	500	500
ジオキサン		1500			
<b></b>					
メチルメタクリレート	150	300	140	250	250
ブチルアクリレート	30	140	48	50	50
ヒドロキシエチルメタクリレート	90	50	12	150	150
スチレン	30	210		50	50
重合開始制 •					
ベンゾイルバーオキサイド	15	30	8	15	15
进筑移動削	1				
ドデシルメルカブタン		5	1		
秋化点(で)	105	100	95	104	
水胶基值	60	30	25	60	
ポリエステル/アクリル低温比	70/30	30/70	80/20	50/50	

得られた樹脂組成物に、さらに餌料として、ル チル型酸化チタン (JR600E(帝国化工鋳製)) 40 郎及びレベリング削としてポリアクリル酸エステ ル系のレベリング刑(レジミックスRL-4(三井東 圧化学社製)) 1 部を加え、加熱ロールを用い て、 120℃で3分間溶融混練し、冷却固化後、粉 砕、分級して粒径が 105μα以下の粉体塗料を得 た。

得られた粉体塗料を静電吹付法により、 財のリン酸亜鉛処理鋼板に約50μαの膜障となる ように塗装し、 200℃で20分間焼付けた。

得られた遠腹の性能を併せて第3歳に示す。

1			倒	现施网				FC#X64	
		1	2	က	4	5	-	2	3
l	ブロック共電合体組成物 (A-1)	001			7	95			9.8
	. 63		8						
				8					
<b>38</b> 5	4							100	
亞 菜	ポリエステル樹脂 (A-2)								
<b>T</b> i	P.1	:			25		53		2.99
₽	n P2					20			
	アクリル出版 (A-3)				g		35		33
	ブロックポリインシアネート (8)	Ç	22	18	34	36	hê	43	34
L	平衛性 27 (目視判定)	0	0	0	0	0	×	٥	٥
	光代(60)武组酒页研)(%)	88	88	88	94	96	0ε	99	09
- 3	エリクセン治賞 (目)	/ \	^ ^	> 7	^ ^	> 7	9	1 <	<i>t</i> <
<b>公田</b>	展的對性 3) (cm)	S	9	20	ę	95	20	20	2
0 +	□校元(3四夕照田)→	0	0	0	0	0	<b>x</b> .	. <b>×</b>	×
ac .	第 <b>伊莱</b> 特	. нг	'nZ.	2Н	нг	142	: н	Ŧ	±
•	新玩性 sp	<b>Ø</b>	0	Ð	0	0.	. 4	٥	٥
	解除性 60 (%)	88	88	80	84	90	0C	75	. p
J									

往:1)ヒュルス社製、アダクト B-1065

载

〇: 译卷. △: 聲尚 ×: フローセブ 2) 米森

デュポン式 1/2in. φ-1kg

<sup>3)</sup> 体的数性

〇:台格、×:不合格 2) 整形等 4) 可控性

<sup>6)</sup> 避妖礼

実施例 1 ~ 3 は、ブロック共低合体組成物 (A-1) のみを用いた例であり、また実施例 4 は、ポリエステル樹脂 (A-2) とアクリル樹脂 (A-3) にブロック共低合体組成物 (A-1) を相溶化剤としてブレンドした例であり、実施例 5 は、ポリエステル樹脂 (A-2) とブロック共低合体組成物 (A-1) をブレンドした例である。いずれも平滑で光沢があり、ポリエステル樹脂に由来する強度とアクリル樹脂に由来する硬度、耐汚染性、耐候性のいずれも満足する優れた塗腹を形成することを示している。

比較例 1 は、ポリエステル樹脂 (A-2) とアクリル樹脂 (A-3) をブレンドした場合であるが、ブロック共重合体組成物 (A-1) を含まない為、相溶性が劣り、平滑な塗膜が得られず物性も劣る。

比較例2は、グラフトポリマー中の、ポリエステル重合体が高いラジカル反応性を有する成分が少ない場合で、反応が充分でない為に、平滑な準限が得られず物性も劣る。

比較例3は、ブロック共産合体組成物(A-1)の

配合量が少なく、ポリエステル樹脂(A-2) とアクリル樹脂(A-3) の相容性が劣り、平滑な塗膜が得られず物性も劣る。

#### (発明の効果)

本発明の粉体維料用樹脂組成物は、従来の粉体 塑料用樹脂組成物(比較例)に比べ、強度、硬度、耐汚染性、耐候性に優れた塗膜を形成することは、第3表から引らかである。

> 特許出顧人 三井東匠化学株式会社 ユニチカ株式会社 代理 人 弁理士 若 林 忠